

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62043064 A**

(43) Date of publication of application: **25.02.87**

(51) Int. Cl

H01M 4/38

(21) Application number: **60182028**

(22) Date of filing: **20.08.85**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **YANAGIHARA NOBUYUKI
KAWANO HIROSHI
IKOMA MUNEHISA
MORIWAKI YOSHIO**

(54) HYDROGEN OCCLUSION ALLOY FOR
ALKALINE STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase discharge capacity and cycle life and reduce cost by using a hydrogen occlusion alloy comprising Ln, Ni, Co, Mn, and other metal Mf to form an alkaline storage battery.

CONSTITUTION: A hydrogen occlusion alloy is prepared in a composition of Ln (lanthanide): 26~38wt%, Ni:

45~60wt%, Co: 3~12wt%, Mn: 2.5~8.5wt%, Al: 0.7~3.0wt%, and other metal Mf: 0.5~3.5wt%. The composition of Ln is specified as La: 25~60wt%, Ce: 24~50wt%, Nd: 3.0~15wt%, Pr: 1.2~10wt%, and other rare earth metals: 0.6~5wt%, and $3.5 < \text{Ni/Ln} < 4.5$. This alloy is used as a negative electrode of alkaline storage battery. Therefore, hydrogen dissociation pressure is reduced and chargeability is increased, and the storage capacity of hydrogen is increased.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-43064

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 M 4/38識別記号 庁内整理番号
2117-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金

⑯ 特願 昭60-182028

⑰ 出願 昭60(1985)8月20日

⑮ 発明者	柳原伸行	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	川野博志	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	生駒宗久	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	森脇良夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 出願人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑰ 代理人	弁理士 中尾敏男	外1名	

明細書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金

2. 特許請求の範囲

- (1) 電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金であって、Ln (ラントニド) : 26~38 wt%, Ni : 4.5~6.0 wt%, Co : 3~12 wt%, Mn : 2.5~8.5 wt%, Al : 0.7~3.0 wt%, その他の金属M₁ : 0.5~3.5 wt% (但し、Lnの組成としてLa : 2.5~6.0 wt%, Ce : 2.4~5.0 wt%, Nd : 3.0~1.5 wt%, Pr : 1.2~1.0 wt% その他の希土類金属 : 0.6~6 wt%、および $3.5 < \frac{Ni}{Ln}$ (原子比) < 4.5) からなる組成を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。
- (2) 合金組成において、M₁が各々Sn, Si, Sb, Ti, Zr, Mg, Ca, Fe, Cu, Cr, Zn, Mo, Cのうちの1種以上である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気化学的に水素を吸蔵・放出するアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に関する。

従来の技術

現在、アルカリ蓄電池としてはニッケル・カドミウム蓄電池が最も広く知られているが、この電池は負極中に固形状の活物質を含むために、重量または容量の単位当たりエネルギー貯蔵容量が比較的小ない。このエネルギー貯蔵容量を向上させるため、水素吸蔵合金を負極に用いる事が提案されている(特開昭51-13934号公報)。従来技術の1つとしてLaNi₅合金を負極として用いた電池はサイクル寿命が短かく、合金の構成金属であるLaが高価であるために電極自体の価格も当然高くなる。そこで、Laの代わりに安価なM₁ (ミッショメタル)を用いる水素吸蔵合金が開発されている(特公昭54-21168号公報)。即ち、La : 2.5~3.5 wt%, Ce : 4.0~4.9 wt%, Nd : 1.0~1.5 wt%, Pr : 2~7 wt%

%、その他の希土類金属 5 wt % 以下からなる Mn (31~40 wt %) と、Ni (60~69 wt %) とより成る MnNi₅ 系合金である。

発明が解決しようとする問題点

上記合金系をアルカリ蓄電池用の電極に用いると、Ni の量が 60~69 wt % と大きく、水素解離圧力 (20°C) も約 1.5 気圧と高い値を示すために、加圧状態なしでは電気化学的に水素を吸収せしむる事は困難である。したがって、放電容量も非常に小さく、実用的とは云えない。一方、 LaNi_{4.7}Al_{0.3}、 MnNi_{4.7}Al_{0.3} などの水素吸収電極も試験されているが、コスト面、性能性において依然改善すべき課題を有している。

本発明は上記問題点に鑑み、比較的安価な合金材料を用いて負極を構成し、単位重量当たりの放電容量が大きく、サイクル寿命も長く、しかも自己放電の少ないアルカリ蓄電池用水素吸収合金を得ることにある。

問題点を解決するための手段

本発明は、電気化学的に水素を吸収・放出する

る。また放電容量も小さい。そこで、Mn 単独かまたは Mn に La を一部加え、Ni の部分に、他の金属として、Co, Mn, Al, Mg を適量加え、最適組成範囲において均質な金属間化合物を作ることにより、希土類 2~3 元系組成よりは水素解離圧力を下げて充電受入れ性を高め、水素の貯蔵能力を向上させると共にサイクル寿命の伸長を可能としたものである。

実施例

以下、本発明の詳細を実施例で説明する。

市販の Mn (ミッシュメタル)、La (ランタン)、Ni (ニッケル)、Co (コバルト)、Mn (マンガン)、Al (アルミニウム)、Mg (その他の金属) からなる各種試料を所定の配合組成になる様に秤量・混合し、アーク溶解法により加熱溶解させた。

ここで云う Mn (ミッシュメタル) は一般に市販されている希土類金属の混合物であり、その組成は、La : 25~35 wt %, Co : 40~45 wt %, Nd : 5~15 wt %, Pr : 2~10 wt

水素吸収合金において、Ln (ランタニド) : 26~38 wt %, Ni : 45~60 wt %, Co : 3~12 wt %, Mn : 2.5~8.5 wt %, Al : 0.7~3.0 wt %、その他の金属 (Mg) : 0.5~3.6 wt % (但し、Ln の組成として、La : 25~60 wt %, Ce : 24~60 wt %, Nd : 3.0~15 wt %, Pr : 1.2~10 wt %、その他の希土類金属 : 0.6~8 wt %、およびランタニド Ln に対するニッケルの比率を原子比で 3.6 < Ni/Ln (原子比) < 4.3) からなる組成を有したアルカリ蓄電池用水素吸収合金である。

作用

このような構成とすれば、La (ランタン) は高価であるために、安価に市販されている Mn (ミッシュメタル) を用いて、合金材料の低コスト化を図る事が出来るが、Mn を用いると La と比較して水素解離圧力が大幅に上昇する。例えば 20°C における水素解離圧力は LaNi₅ : 約 1.5 気圧、MnNi₅ : 約 1.6 気圧である。したがって、電池用負極に MnNi₅ を用いると充電が困難であ

%、その他の希土類金属 1~6 wt % である。

また、Mn 単独の他に La を一部加えた合金も試作した。比較のために、LaNi₅ (La : 32 wt %, Ni : 68 wt %)、MnNi₅ (Mn : 32 wt %, Ni : 68 wt %) 合金を用いた。

これらの合金を粗粉碎後、ボールミルなどで 38 μm 以下の微粉末とした後、PVA (ポリビニルアルコール) 樹脂溶液 (約 1 重量 %) とよく混合し、このペースト状合金を発泡状ニッケル多孔体に充てんした後、加圧する。その後、乾燥させ、リードを取り付けて表-1 に示す電極とした。ここでは合金を用いたが、水素化物として用いてもよい。なお電極の大きさはいずれも 40 mm × 60 mm、厚さは 1.2 mm とした。用いた水素吸収合金は各々 10 g であり、負極の容量が測定出来る様に、負極律則の電池を構成した。正極は約 2 Ah に相当する焼結形ニッケル極板を 2 枚用いた。これらの電池を 600 mA の電流で 6 時間以上充電し、500 mA で放電した。測定温度は 20°C と 40°C で行ない、その時の容量を比較した。また各

水素吸蔵合金の水素解離圧力(20°C)の比較も行なった。その結果を表-2に示す。

従来型合金を用いた電池はA, Bで示し、本発明の合金を用いた電池はC~Gで示す。

従来例の電池Aは高容量ではあるが高温容量が50%以下に低下すると共にサイクル寿命も短かい、しかも高価である。Bは安価にはなるが水素解離圧力が高く、充電が十分出来ない。これに対して本実施例の電池C~Gまでは20°Cにおける容量も250~320mAh/gを示し、高温時(40°C)での容量低下も少ない。またサイクル寿命も100サイクル以上を確認している。C~Gまでの合金は20°Cにおける水素解離圧力がすべて1気圧以下であり、充電受入れ性に優れ、しかも高温時(40°C)においても水素解離圧力が1気圧前後であり、従来例の様に大幅に高くならないので、従来例と比較するとはるかに大きな値を示している。

Lnの量が多くなる事は水素吸蔵合金のコストが高くなり、実用面で問題となる。経済性を考慮

表 - 1

	La	Mn	Ln	Ni	Co	Mn	Al	Mf	(wt%)
A	32	-	32	68	-	-	-	-	
B	-	32	32	68	-	-	-	-	
C	-	27	27	50	12	7.5	2	1.5	
D	-	30	30	50	10	7	2.2	0.8	
E	10	25	35	53	6	3	2	1	
F	10	22	32	52	6	5.5	2	2.5	
G	10	23	33	50	9	6	2	1	

但し、Mfとして(wt%)

C = Sn, Si, Sbが0.6:0.4:0.5の割合
D = Ti, Zrが0.4:0.4の割合
E = Mg, Caが0.5:0.5の割合
F = Fe, Cu, Crが1:1:0.5の割合
G = Zn, Mo, Cが0.5:0.4:0.1の割合

表 - 2

	容量 (mAh/g) 20°C	容量 (mAh/g) 40°C	水素解離 圧 20°C気圧	サイクル 寿命 (回)
A	350	100	1.6	30
B	50	-	1.6	-
C	250	200	0.8	100以上
D	270	260	0.3	-
E	310	290	0.6	-
F	310	280	0.2	-
G	320	290	0.1	-

して、逆にLnの量が少なくなるとNiの量が多くなり、安定なAB₅系の結晶構造がくずれ、しかも水素解離圧力の上昇と共に水素貯蔵容量が減少する。またLn中のLaの量は水素貯蔵容量に大きな影響を与え、25wt%未満では水素貯蔵容量が小さく、また安定した組成の材料が得られない。一方38wt%よりも多量になるとコストアップにつながるので実用的でない。したがって、Lnは26~38wt%が最適な範囲であり、Ln

の中でもLaは25~60wt%が実用的な範囲である。一方、Niは46~60wt%が最適な範囲と云う事になる。しかも原子比でNi/Lnの割合が3.5< Ni/Ln < 4.5の範囲が望ましい。

Mnの量が8.6wt%よりも多量になると、水素解離圧力が低くなり過ぎて放電電圧を30~50mV低下させる。一方Mn量が少な過ぎると水素解離圧力が高くなり、高温容量が低下する。Mnの量は2.5~8.5wt%が最適な範囲である。

Alの量が3.0wt%よりも多量になると、均質な合金相を作らなくなるので結晶構造のみだれなどにより容量が低下する。一方0.7wt%未満になると、合金自体の耐久性が減少し、サイクル寿命を短かくする。そこで、Alの量は0.7~3.0wt%が最適な範囲である。

Coの量は水素の吸蔵・放出速度に関係し、電気化学的な水素吸蔵・放出反応を促進する働きを有する。Coの量が1.2wt%よりも多量になると、水素貯蔵容量が減少し、高温時においては液体中への一部分溶解現象が見られる。一方3

wt%未満になると、前述した効果が少くなり、高率での充・放電による分極が大きくなる。これらの点からCoの量は3~12wt%が最適な範囲である。

本実施例ではMfとしてCにはSn, Si, Sbが0.6:0.4:0.5wt%の割合で添加し、DにはTi, Zrが0.4:0.4wt%の割合で添加し、EにはMg, Caが0.5:0.5wt%の割合で、FにはFe, Cu, Crが1:1:0.5wt%の割合で、GにはZn, Mo, Cが0.5:0.4:0.1wt%の割合でそれぞれ添加したもの用いた。これらの添加金属は水素解離圧力の調整に効果があり、その添加量によって高温時での容量に改善が見られる。また、サイクル寿命、耐久性の点からもある程度期待が出来る。この事から、仮に主要構成金属、Ln, Ni, Co, Mn, Alの中に不純物として、他の金属やカーボンなどが含有しても特性上には大きな影響を及ぼさないと云う利点もある。さらに純度の低い金属材料が利用できる可能性もある。Mfの量が不純物程度の0.5wt%未満では特性上効

果がなく、逆に前述した様なコスト低減に新しい効果が見られる事になる。一方Mfが3.6wt%よりも多量になると各種金属の効果より他の構成金属への悪影響が大きくなり、水素解離圧の平坦性が悪くなり、放電曲線にも悪影響を及ぼすためにMfの量としては0.5~3.6wt%が最適な範囲である。

実施例で示す様に、従来電池に用いた合金のAとBはNi/Ln(原子比)の値が5であるが、本発明電池に用いた合金C, D, E, F, GのNi/Ln(原子比)の値は各々4.4, 3.9, 3.68, 3.85, 3.69を示し、最適な範囲3.6<Ni/Ln(原子比)<4.5に入っている。ここで、Ni/Lnが4.5よりも大となると従来例のA, Bと同様な性能を示し、実用的な電池は出来ない、一方、3.6よりも小さいと他の構成元素の割合が多くなり、高温時での特性が問題となる。

また本発明電池に用いた水素吸蔵合金は水素解離圧力が20°Cですべて1気圧以下であるので、常温で自然放置しても負極からの水素の放出度合

が少なく、電池の保存特性も優れている。

本実施例では合金を用いたが水素化物にして用いても同様な効果が得られる。さらに、均質性の向上を図るために、真空中、不活性雰囲気中で高温熱処理した合金を用いてもよい。

発明の効果

以上の様に本発明によれば、放電容量が大きく、高温時での容量低下がなく、しかもサイクル寿命、自己放電などにも優れた特性を示し、低コスト化も含めて実用性の高いアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が得られる。

代理人の氏名弁理士 中尾敏男ほか1名

平成 4. 6. 29 発行

手 続 補 正 書

平成 4 年 2 月 25 日

特許庁長官殿



1 事件の表示

昭和 60 年 特 許 願 第 182028 号

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
平成 4. 6. 29 発行
昭和 60 年 特許願第 182028 号 (特開昭
62-43064 号, 昭和 62 年 2 月 25 日
発行 公開特許公報 62-431 号掲載) につ
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 1 (1)

Int. C1.	識別 記号	厅内整理番号
H01M 4/38		8222-4K

2 発明の名称

アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金

3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 大阪府門真市大字門真 1006 番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 谷 井 昭 雄

4 代 理 人 T 571

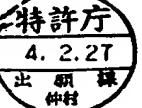
住 所 大阪府門真市大字門真 1006 番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (7242) 弁理士 小 錠 治 明
(ほか 2 名)
(連絡先: 電話 (03)3434-9471 如的財産権センター)



5 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄



6、補正の内容

(1) 明細書の第 4 ページ第 11 行の「蓄電池用水素吸蔵合金である。」を「蓄電池用水素吸蔵合金である。すなわち、Ln 26~38 wt %、Ln 中の La 量が 26~60 wt %、Co 量が 24~60 wt % であるから、全体の La 量は、6.5~22.8 wt % (最小値~最大値)、全体の Co 量は 6.24~22.8 wt % (最小値~最大値) と云うことになる。合金中で水素吸蔵量に關係する La 量は 6.5~22.8 wt % の範囲内にすること、耐食性に關係する Co 量は 6.24~22.8 wt % の範囲内にすることが望ましい。この La 量と Co 量によって高性能、長寿命の水素吸蔵電極を構成することができる。しかし、La 量よりは Co 量の方が多くなるように合金を構成する方がよい。このように La 量と Co 量を最適な含有量に規制することによって優れた水素吸蔵合金を製造することができる。」に補正します。